

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-268890

(P 2000-268890A)

(43)公開日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

マークコード (参考)

H01M 14/00

H01M 14/00

P 5F051

H01L 31/04

H01L 31/04

Z 5H032

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全15頁)

(21)出願番号

特願平11-69281

(22)出願日

平成11年3月15日(1999.3.15)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 米 津 麻 紀

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 堀 口 昭 宏

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝研究開発センター内

(74)代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

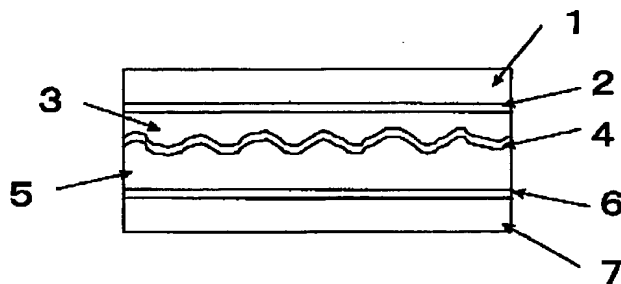
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電変換素子および光電変換素子用の光増感色素

(57)【要約】

【課題】 優れた光電変換効率を有し、電極と電荷輸送層の剥離が抑えられてセルの長寿命化が実現された、固体の増感型の光電変換素子の提供。

【解決手段】 半導体電極と、これに担持されたML 1 L 3 L 4 L 5 及び/又はML 2, L 6 L 7 で表わされる色素〔Mはルテニウム、オスミウム、鉄であり、L 1、L 2 は未置換又は1~3個のカルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、シアノ基で置換された有機配位子。L 3~L 5 又はL 6~L 7 のうちそれぞれ少なくとも1つはX-Y (Xは水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基、アミノ基。Yは2価のC、N、置換又は非置換芳香族化合物) で表わされる結合基によってMと電荷輸送層とを結合し得るもの〕と、この色素と結合を有する電荷輸送層を有する、光電変換素子。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】半導体電極と、

前記半導体電極の上に担持され、また、化学結合基を介して電荷輸送層と化学的に結合している下記

ML1L3L4L5および／またはML2、L6L7

で表わされる色素〔式中、Mはルテニウム、オスミウム、鉄から選択され、L1、L2は、各々独立に、未置換のまたは1つもしくは2つもしくは3つのカルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、シアノ基から選択される少なくとも1種の置換基で置換された2座もしくは3座の有機配位子で、L3～L5またはL6～L7のうちそれぞれ少なくとも1つは、X-Y-（ただし、Xは水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基およびアミノ基からなる群から選択される置換基であって、中心金属Mに配位結合しており、Yは2価の炭素数3～30の置換または非置換の芳香族化合物構造からなる）で表わされる結合基であって、その結合基を介して電荷輸送層と化学的に結合している〕を有する電荷輸送層を有することを特徴とする、光電変換素子。

【請求項 2】ML1L3L4L5および／またはML2、L6L7

〔式中、Mはルテニウム、オスミウム、鉄から選択され、L1、L2は、各々独立に、未置換のまたは1つもしくは2つもしくは3つのカルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、シアノ基から選択される少なくとも1種の置換基で置換された2座もしくは3座の有機配位子で、L3～L5またはL6～L7のうちそれぞれ少なくとも1つは、X-Y-Z（ただし、Xは水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基およびアミノ基からなる群から選択される置換基であって、中心金属Mに配位結合しており、Yは2価の炭素数3～30の置換または非置換の芳香族化合物構造からなり、Zは電荷輸送層と化学結合を形成し得る反応基である）〕で表わされる、光電変換素子用の光増感色素。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体の光電変換素子に関するものであって、光電気エネルギー変換効率を従来より向上させ、かつ、色素担持電極と電荷輸送層との剥離を防いだ光電変換素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】光増感型太陽電池として、大阪大学有機光工学研究センター主催の第5回有機光工学研究センターシンポジウム要旨集「半導体光触媒の基礎物性と応用」の予稿集『ソリッドステート色素増感太陽電池』に記載されているように、ポリマーを色素と結合させて電荷輸送層とし、発電を行ったものもある。ここでは、色素と電荷輸送層を接合ではなく結合させる方法として、以下のような方法を用いている。色素としてルテニウム

色素（シス-3-（ピロール-1-イルメチル）ピリジン-N、N'-ビス（2，2'-ビピリジル-4，4'-ジカルボキシル酸）ルテニウム（II））を用い、ピロールおよびC1O<sub>1</sub>を含む溶液中で電解重合させて、ポリピロール（電荷輸送層）合成と同時に、色素との結合を作っている。しかしこの方法も光エネルギー変換効率が1%以下と低く、実用化には到っていないのが現状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】湿式の増感型太陽電池では、大阪大学有機光工学研究センター主催の第5回有機光工学研究センターシンポジウム要旨集「半導体光触媒の基礎物性と応用」予稿集の『ソリッドステート色素増感太陽電池』に記載されているように、色素を吸着させた半導体電極と固体電荷輸送層を化学結合するというのも1つの方法である。しかし、ここで用いられている色素は、吸収特性が悪く、長波長吸収特性が悪いため、電子移動が、結合がないときと比較して、色素と電荷輸送層との間に結合があるために高速に行われているにも関わらず、光電気エネルギー変換効率が湿式セルの10分の1以下に減少しているという問題があった。

【0004】本発明では、電荷輸送層と化学的な結合を形成し、かつ光吸収特性も良好な色素を用いる事で、上記記述したような電荷輸送層を固体にしたときの、光エネルギー変換効率低下および色素と電荷輸送層との剥離の問題を同時に解決する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明では、電荷輸送層が固体の色素増感型の光電変換素子において、色素と電荷輸送層とを結合させることで、色素-電荷輸送層間を単位時間当たり移動できる電荷が多くなり、かつ、光エネルギー変換効率が高く、更に色素と電荷輸送層との間の剥離を防ぐことができ、従来の固体電荷輸送層を用いた光電変換素子に見られた問題点を一気に解決できる素子を提供する。

【0006】具体的には、色素の配位子に電荷輸送層と化学結合を形成し得る基を有した配位子を用いて電荷輸送層と色素担持電極とを強固に結合させ、さらにその配位子によって、色素の光吸収性が長波長化するために光エネルギー変換効率が飛躍的に向上し、今まで固体の電荷輸送層で問題であった、接合と光エネルギー変換効率、剥離の問題を同時に解決することが出来る。

【0007】前述の第5回有機光工学研究センターシンポジウム要旨集に記載されているセルは、電荷輸送層への電子移動は結合を持たない色素を用いた時よりも向上しているにも関わらず、光エネルギー変換効率が1%以下と湿式セルの10分の1以下である事に問題があった。我々が詳細に検討した結果、光エネルギー変換効率の低下の原因は、この色素では光吸収特性が低下、つまり、吸収が急激に短波長化しているからであるというこ

とが分かった。色素に錯体を用いている場合、色素と電荷輸送層とを結合したときに、色素の吸収が低下するのであれば、その低下の原因は、半導体電極に吸着している側の配位子ではなく、電荷輸送層と結合している側の配位子にあると考え、電荷輸送層と結合している側の配位子に着目した。その種類を様々に変化させて、色素やセルの特性を評価した。その結果、電荷輸送層と結合を持つ配位子としてピリジンのような中心金属に配位する部分自体が環構造を有する分子を用いると、色素の長波長吸収特性が著しく悪化し、光エネルギー変換効率が低下することがわかった。逆に、配位結合をする官能基

(例えば水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基、アミノ酸基)にベンゼン環等の有機分子が結合している構造の、配位部分と炭化水素部分が環構造を持っていない、配位子の骨格がマクロに見て直線構造をしている分子を配位子に用いた色素では、色素の光吸収特性が飛躍的に向上し、長波長吸収するという結果が得られた。当然セルとしては光エネルギー変換効率が驚異的向上を示す結果となった。

【0008】色素と電荷輸送層とが結合を持たないセルで、色素-電荷輸送層間で剥離が起きる原因として、色素-電荷輸送層間の熱膨張係数の差や電荷輸送層を含浸させる時の相変化に伴う体積変化などが考えられる。また、結合を持たない時にはファンデルワールス力のみでの接合であるので分子同士が隣接しているだけであり、電子が高速で受け渡されるに十分な距離まで近づく事が出来ない。しかし結合を持つ事で、分子同士が繋がり、共有結合で結ばれる事になるために、電子移動が高速に行われるようになった。また、色素の構造として、中心金属に配位する部分と芳香環もしくは炭化水素部分とが1重結合で結合しているために、電荷輸送層と結合を持った芳香環もしくは炭化水素部分がその1重結合を中心にして回転する事が出来る。そのために配位子および色素としての構造の自由度を持ち、熱応力などによる剥離が起こらない。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明による色素(以下、増感色素ということがある)は、光電変換素子となったときに、電荷輸送層と、結合基を介して化学的に結合をして、下記

$ML_1L_3L_4L_5$  および/または  $ML_2L_6L_7$

〔式中、Mはルテニウム、オスミウム、鉄から選択され、 $L_1$ 、 $L_2$ は、各々独立に、未置換のまたは1つもしくは2つもしくは3つのカルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、シアノ基から選択される少なくとも1種の置換基で置換された2座もしくは3座の有機配位子で、 $L_3 \sim L_5$ または $L_6 \sim L_7$ のうちそれぞれ少なくとも1つは、 $X-Y$  (ただし、Xは水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基およびアミノ基からなる群から選択される置換基であつ

て、中心金属Mに配位結合しており、Yは2価の炭素数3~30の置換または非置換の芳香族化合物構造からなる)で表わされる結合基であって、その結合基を介して電荷輸送層と化学的に結合している〕で表される。

【0010】結合をしていない色素単体では、請求項2に示すように、配位子の $L_3 \sim L_5$ または $L_6 \sim L_7$ のうちの、それぞれ少なくとも1つは、 $X-Y-Z$  (ただし、Xは水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基およびアミノ基からなる群から選択される置換基であって、中心金属Mに配位結合しており、Yは2価の炭素数3~30の置換または非置換の芳香族化合物構造からなり、Zは電荷輸送層と化学結合をし得る反応基となっている)。

【0011】このような本発明による色素は、電荷輸送層との結合を有することで電荷輸送層から高速で受け渡されるようになり、また電荷輸送層との結合が強固で色素-電荷輸送層間の剥離が起こりにくく、かつ、光吸収特性が良好で光エネルギー変換効率が驚異的に高いという効果が同時に起こる事が最大の特徴である。

【0012】増感色素は半導体電極と強く結合する為に、半導体電極表面との化学的な相互作用によって吸着もしくは結合出来るような官能基を持つ事が好ましい。例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、シアノ基などの官能基を分子中に持つことが好ましい。

【0013】増感色素は、6配位の色素、好ましくは  $RuLa_1$ 、 $RuLb_1$ 、 $RuLc_1L_1$ 、 $RuLdL_1$ 、 $OsLa_1$ 、 $OsLb_1$ 、 $OsLc_1L_1$ 、 $OsLdL_1$ 、 $FeLa_1$ 、 $FeLb_1$ 、 $FeLc_1L_1$ 、 $FeLdL_1$  型の6配位の色素で、上記のように半導体電極に吸着もしくは結合を持てるような官能基を持って半導体電極に吸着あるいは結合でき、さらに、中心金属に対して請求項に記載の $X-Y$ のような結合基を介して電荷輸送層と結合している。具体的には色素の、電荷輸送層と結合を作る側の配位子は、一般式 $X-Y$  (Xは水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基およびアミノ基からなる群から選ばれ、中心金属Mに配位しており、また、Yは2価の炭素数3~30の置換または非置換の芳香族化合物構造で、好ましくは色素の電子状態を変化させる官能基で置換され、より好ましくは官能基が電子供与性の置換基、例えば-O-R、-N-R、 $COOR$ 、 $CONR_1$ 、 $COR$  (Rはアルキル基)など)で書き表す事が出来る、配位部分と芳香環部分が1重結合している配位子を用いる事が重要である。Yは、フェニレン誘導体、フェニレンビニレン誘導体、ピフェニレン誘導体、チエニレン誘導体などが好ましく、また、クロロメチルフェニル基などのハロゲン化メチルアリル基類、ヒドロキシメチルフェニル基などのヒドロキシメチルエポキシ基、チオフエン誘導体、ピロール誘導体、アニリン誘導体、などを含む構造がよ

い。

【0014】こうした色素を用いると、半導体電極、電荷輸送層、それぞれとの接着性が向上し、熱サイクルなどによる剥離などを防止する事が可能となり、太陽電池の耐久性を向上させる事が出来る。これは電荷輸送層と結合している配位子部分に依存し、色素の中心金属への配位部分と芳香環や共役を持った構造との間が、1重結合を持つことで分子が柔らかい構造を持ち、応力による色素-電荷輸送層間で分解や離脱は起こらなくなる。さらには、そのような構造の配位子を用いた色素の光吸収特性は飛躍的に向上しており、電荷輸送層から色素への電荷移動が高速かつ円滑に行われる様になる為に、光エネルギー変換効率を大幅に向上させる事が可能となる。また色素は、色素同士で結合を有してもよく、最終的に上記のような色素と電荷輸送層が強固な結合を持つてつながっていれば良い。本発明で好ましい光電変換素子は、色素の電荷輸送層と結合している配位子部分と電荷輸送層とが共役している色素と、電荷輸送層と、を有するものである。

【0015】電荷輸送層は少なくとも、対極表面から電子を受け取り、色素に渡すことで3価となった色素を2価に戻す働きをするキャリア担体材料あるいはキャリア伝導性材料からなることを特徴とする。電荷輸送層中を移動するキャリアは電子でもホールでもイオンでも良い。イオンは可逆的に酸化還元可能なイオン種が用いられる。電荷輸送層を構成するこれらの材料は流動性がなく、ゲル状態、あるいは固体状態のものが用いられる。

【0016】以下に示すような電荷輸送層はどの材料も最終的に色素と結合を持つ。色素と電荷輸送層が結合を持った時の結合基としては、炭素-炭素結合、炭素-酸素結合、C-N、C-Si、Si-Oなどが結合強度の点から好ましく、例えばメチレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、アミド結合、イミド結合、シロキサン結合などがあげられる。また、特にホール輸送性層の場合、配位子と電荷輸送層が共役する様な結合基が選択されることが望ましい。

【0017】キャリアがイオンである場合、電荷輸送層を構成する材料系としては、1. 固体電解質材料、2. ゲル電解質材料、3. 溶融塩電解質材料などを良好に用いる事が出来る。

【0018】1. 固体電解質材料としては、可逆的に酸化還元可能なイオン種とイオン伝導性高分子化合物の混合物が用いられる。イオン種は可逆的に酸化還元可能なものであれば特に限定されないが、例えばヨウ素のイオン ( $I^- / I^+$ )、セレンのイオン ( $Se^{2-} / Se^{4+}$ )、テルルのイオン ( $Te^{2-} / Te^{4+}$ )、フェロシアン/フェリシアンイオン ( $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$ )、タングステン、モリブデンなどの金属のシアノ錯塩類、 $H_2PO_4^-$ 、 $SiO_4^{4-}$ などのイオン種が挙げられる。イオン伝導性高分子化合物

としては例えば、ポリエーテル類、ポリエステル類、ポリアミン類、ポリスルフィド類などの極性高分子化合物が用いられる。

【0019】2. ゲル電解質材料としては、①極性有機溶媒、②ゲル化剤、③可逆的に酸化還元可能なイオン種、から構成されるものが良好に用いられる。①極性有機溶媒は、③のイオン種を良好に溶解するものであれば特に限定されないが、非プロトン性の有機溶媒であることが好ましい。例えばアセトニトリルやエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのエステル類、ラクトン類、もしくはその混合物などが考えられる。②のゲル化剤としては、高分子ゲル化剤が良好に用いられる。例えば架橋ポリアクリル樹脂誘導体や架橋ポリアリロニトリル誘導体、ポリアルキレンオキシド誘導体やシリコン樹脂類、側鎖に含窒素複素環式四級化合物塩構造を有するポリマーなどの高分子ゲル化剤などが用いられる。③の可逆的に酸化還元可能なイオン種としては、1. 固体電解質の項で述べたのと同様なイオン種を用いることができる。

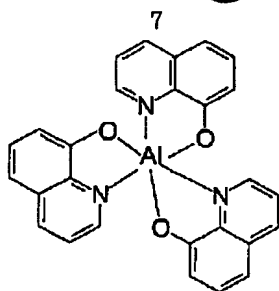
【0020】3. 溶融塩ゲル電解質材料としては、可逆的に酸化還元可能なイオン種が常温型溶融塩に溶解した溶融塩電解液がゲル化剤によってゲル化しているか、あるいは酸化還元可能な常温型溶融塩がゲル化剤によってゲル化したものが用いられる。可逆的に酸化還元可能なイオン種としては、1. 固体電解質の項で述べたのと同様なイオン種をもちいることができる。常温型溶融塩としては、ビリジニウム塩類、イミダゾリウム塩類などの含窒素複素環式四級アンモニウム塩化合物類が良好に用いられる。可逆的に酸化還元可能な溶融塩としては、

1. 固体電解質の項で述べたのと同様なイオン種を対アニオンとする上述のような含窒素複素環式四級アンモニウム塩化合物類が用いられる。ゲル化剤としては、2. ゲル電解質材料の項で述べたのと同様な高分子ゲル化剤などを用いることが出来る。さらには含窒素複素環式四級アンモニウム塩構造を側鎖として有する高分子化合物をゲル化剤としてもよい。

【0021】固体ホールもしくは電子移動材料としては、結晶性もしくはアモルファス性の有機低分子化合物やこれらホールあるいは電子輸送性分子構造を側鎖あるいは主鎖中に有する高分子化合物、さらには共役性高分子化合物などが用いられる。ホールあるいは電子輸送性化合物としては、例えば結晶性を持つものとして、各種金属フタロシアニン誘導体、ペリレンテトラカルボン酸類、ペリレンやコロネン類等、多環芳香族誘導体、テトラチアフルバレン類、テトラシアノキノジメタン類等の電荷移動錯体などを挙げる事ができ、アモルファス材料としては、例えば、

【0022】

【化1】



で示されるアルミニウム化合物、ジアミン類、各種オニ  
 サジアゾール誘導体、などが挙げられる。ホールあるい  
 は電子輸送性分子構造を側鎖あるいは主鎖中に有する高  
 分子化合物としては、上述したホールあるいは電子輸送  
 性分子構造を側鎖あるいは主鎖中に有するものであり、  
 例えばポリN-ビニルカルバゾール類が挙げられる。共  
 役性高分子化合物としては、ポリピロール誘導体、ポリ  
 アセチレン誘導体、ポリナフテン誘導体、ポリチアナフ  
 テン誘導体、ポリアニリン類、ポリフェニレン類、ポリ  
 フェニレンビニレン類、ポリシラン類などの導電性ある  
 いは半導体性高分子が挙げられる。

【0023】本発明で用いられる透明基板は、透明な材  
 料であればよく、例えばガラスやポリマーフィルムなど  
 が挙げられる。

【0024】透明導電層は、透明で、かつ電極表面が導  
 電性を持つ材料ならば何でもよく、例えばフッ素やイン  
 ジウム、アルミニウムなどをドーブした酸化錫、酸化亜  
 鉛などが好ましい。また、光透過をあまり遮らない程度  
 の微量ならば、不透明な金属層、例えば、白金、金、  
 銀、アルミニウム、銅等が含まれていてもよい。

【0025】対電極としては、導電性の高い材料であ  
 れば何でもよい。また、透明でも不透明でも構わない。  
 材料は、電気化学的に安定で、導電性の高い材料が好ま  
 しく、例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム等の金属  
 や、グラファイト、および上記の透明導電層などが考え  
 られる。

【0026】半導体電極として用いられる材料は、可視  
 光領域の光吸収が少ない半導体であればよく、金属酸化  
 物半導体では遷移金属の酸化物、例えばチタン、ジルコ  
 ニウム、ハフニウム、ストロンチウム、亜鉛、インジウ  
 ム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タ  
 ンタル、クロム、モリブデン、タングステンの酸化物、  
 およびこれらの複合酸化物または酸化物混合物が好まし  
 い。 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{SrNb}_2\text{O}_7$  のようなペロブスカイト、あ  
 るいはこれらの複合酸化物または酸化物混合物、 $\text{GaN}$   
 なども良好に用いることができる。

【0027】半導体電極の作製法は、半導体電極材料の  
 微粒子を溶媒中に分散させたペーストを基板上に塗り付  
 け、乾燥、焼成するという塗布法や、原料にアルコキシ  
 ドを用いてディッピング・スピンコートなどするゾルゲ  
 ル法、CVD法やスパッタなどの気相法、陽極酸化法、

また、溶媒界面で酸化物を作製する方法などが考えられ  
 る。

【0028】また、半導体電極はより多くの増感色素を  
 吸着するために、表面積が大きい方が好ましく、ラフネ  
 スファクター（ $R_f$ ：ガス吸着や、水銀圧入などによる  
 比表面積測定装置によって測定された、基板の単位面積  
 に対する酸化物半導体の表面積のこと。）が少なくとも  
 20以上、好ましくは100以上、さらに好ましくは1  
 000以上、あるとよい。表面積を大きくする為、もし  
 くは、表面の状態を変化させてより多くの色素を吸着で  
 きるようにする為に、薄膜を作製する際に型を用いた  
 り、薄膜作製後にエッチングや酸アルカリ処理等を行っ  
 ても構わない。また、薄膜作製時に、有機ポリマービー  
 ズなどを添加し、薄膜熱処理の際に飛散させて、ポー  
 ラス構造を作製してもよい。

【0029】半導体材料は結晶になっている事が好まし  
 いが、一部アモルファスでも、全てアモルファスでも構  
 わない。また、酸素欠陥があっても構わない。

【0030】ここでいう、透明電極や半導体電極とは、  
 色素に到達する光量を低下させない為に、可視光波長領  
 域の光を透過する性質を持っており、300nmから8  
 00nmの光を少なくとも30%、好ましくは50%、  
 より好ましくは70%以上透過するものである。

【0031】セルは、好ましくは以下のようにして作製  
 することができる。透明基板にスパッタやCVDなどで  
 透明導電層を設け、その上に上記の半導体電極を作製  
 する。半導体電極は、作製方法は上記のどの方法でもよ  
 いが、電気導電性が高く、表面積の大きいポーラス体構  
 造を持っていることが好ましい。半導体電極表面に色素  
 を担持させるが、その際にある程度水分を飛ばしておく  
 ことが好ましい。色素は水分によって分解が起こるもの  
 もあるために、半導体電極基板は、色素吸着の前に熱処  
 理などをして電極内の水分量を減らしておくことと良い。色  
 素の半導体電極への吸着および色素と電荷輸送層との結  
 合の方法は①色素を半導体電極に吸着させてから電荷輸  
 送層を電解重合等で電荷輸送層の作製と色素と電荷輸送  
 層との結合とを同時に行う方法、②色素を半導体電極に  
 吸着させておき、電荷輸送層材料を塗布等した後、光や  
 熱で反応させ、結合させる方法、③色素に予め電荷輸送  
 層を構成する分子を結合させておき、その電荷輸送性分  
 子付きの色素を半導体電極に吸着させる方法、などが考  
 えられる。

【0032】①の方法としては例えば電荷輸送層に共役  
 性高分子を用いた時などが考えられる。まず色素の、電  
 荷輸送層と結合する側の配位子に反応基を付加してお  
 き、その反応基と、高分子にしたい物質のモノマーとを  
 反応させ、配位子の先にモノマーが付与されている色素  
 を作製する。そのようにして作製したモノマー付き色素  
 を有機溶媒に溶解し、半導体電極をその溶液に浸漬し、  
 好ましくは還流することによって、半導体電極表面に色

素を吸着させる。この色素担持半導体電極を、電荷輸送材料のモノマーおよび支持塩を有機溶媒にとかした溶液内に浸し、電解重合させる。

【0033】②の方法としては、電荷輸送層と結合する側の配位子に反応基が付加された色素を、半導体電極に吸着させる。吸着方法としては色素を溶解した有機溶媒に半導体電極を浸漬し、好ましくは還流してもよい。このようにして作製した色素担持半導体電極上に、固体状もしくは溶液に溶解した電荷輸送材料（必要であればラジカル発生剤などの触媒）を塗布し、乾燥後、熱または

【0034】③の方法では、電気伝導を示す電荷輸送性分子に結合されているような色素を作製し、そのような色素を半導体電極上に吸着させる。吸着方法は、色素を有機溶媒等に溶解し、その溶液中に半導体電極を浸漬させることによって吸着させる。この際、還流してもよい。

【0035】以上のようにして作製した電荷輸送層と結合を有した色素担持電極に電極を設けることで、セルを形成する。

【0036】セルにしたときに、両電極間の距離が大きいと、電荷輸送層を通る間にロスが大きくなる為に、電極間距離は電極同士が接触しなければ、出来るだけ小さい方がよい。

【0037】色素と電荷輸送層との間の、電子の移動効率を知る為には、短絡電流を測定すればよい。電流値が大きいほど、効率よく色素から半導体電極まで電子が流れている事になる。この測定値を、初期値と長時間使用後の値とを比較して剥離状態を判断した。低下しているようであれば剥離していると考えられる。光エネルギー変換効率は、太陽光（AM1.5）を照射した時に測定した以下の式内のパラメータによって、簡単に導く事が出来る。

$$\eta_{\text{cell}} = (i_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}} \times \text{ff}) / I_0$$

$\eta_{\text{cell}}$  は光エネルギー変換効率、 $i_{\text{sc}}$  は短絡電流密度、 $V_{\text{oc}}$  は開放電圧、 $\text{ff}$  はフィルファクター、 $I_0$  は照射光の強度である。

#### 【0038】

【実施例】以下に本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

#### 【0039】〔実施例1〕

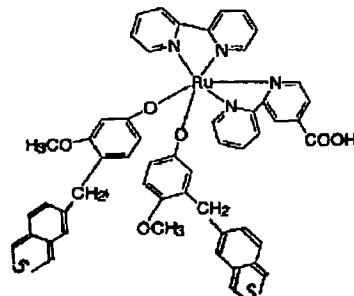
1) 二酸化チタン層の作製  
二酸化チタン超微粒子（平均粒径14ナノメートル、アナターゼ）5gに硝酸21mlを加えて十分に攪拌したあと、ポリエチレングリコール3.5gを加えて攪拌し、二酸化チタンの分散液を作製した。この分散液を、フッ素をドーピングした酸化スズの導電膜を有するガラス基板上に塗布し、目視で透明になるまでドライヤーで乾燥させた後、空气中440℃で45分焼成し、室温まで冷却した。

#### 2) 色素の二酸化チタンへの吸着

1) で作製した二酸化チタン層を、空气中120℃で2時間再加熱した後、

【0040】

【化2】



で示される増感色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

#### 20 3) 電荷輸送層と色素との結合

2) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜を、可視光照射下で、0.1MLiClO4を含む0.15Mイソチアナフテン、アセトニトリル溶液中で、定電位（vs. Ag/Ag+）にて、チアナフテンを光電解重合してポリチアナフテン層を形成した。この際、色素担持二酸化チタン薄膜が完全にポリチアナフテン層によって被覆されたことを確認した。ポリチアナフテン単独層の膜厚は10ミクロンとした。

#### 4) セルの作製

3) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜とポリイソチアナフテンの基板の酸化チタン膜のまわりに封止樹脂を塗布し、フッ素をドーピングした酸化スズ導電薄膜を有するガラス基板をホットプレス法により圧着して、封止樹脂を固化させ、本発明のセルを作製した。

#### 5) セルの評価

4) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

#### 【0041】〔実施例2〕

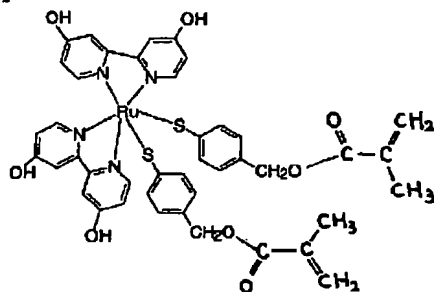
#### 1) チタン酸バリウム層のCVDでの作製

フッ素ドーピングした酸化錫の導電体層が設けられているガラス基板を、エタノール中で超音波洗浄し、基板として用いる。原料はバリウムβ-ジケトネートビス（ジビバロイルメタネート）バリウムとチタンイソプロポキシドを用い、それぞれ200℃、60℃で気化させ、基板温度600℃、全圧10トル、酸素圧2トルにて4時間成膜を行った。

#### 50 2) 色素のチタン酸バリウムへの吸着

【0042】

【化3】



で示された色素30mgを脱水処理をしたエタノール中に溶解し、1)で作製した半導体電極基板をその溶液中に5時間浸漬させる。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

### 3) 電荷輸送層と色素との結合

よう化テトラブチルアンモニウム塩を10mg、よう素を5mg、ラジカル発生剤としてAIBNを2mg、ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(Mw=600)70mgを1mlのTHFに溶解し、2)で作製した半導体電極付き基板に塗布し、ドライヤーで乾燥させる。

### 4) セルの作製

2)で作製した色素担持二酸化チタン薄膜基板上に10ミクロンのポリジビニルベンゼンのビーズをスペーサーとして均一にまき、フッ素ドーブの酸化錫薄膜が設けられたガラス基板を重ね、電解質注入孔を残して周囲をエポキシ樹脂で封止した。注入孔から〔ヨウ化テトラプロピルアンモニウム〕=0.5M、〔ヨウ化カリウム〕=0.02M、〔I<sub>2</sub>〕=0.03Mのアセトニトリル/炭酸エチレン混合溶液(容量比10/90)を90重量部、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート(Mw=600)8.5重量部、トリカチロールプロパントリアクリレート0.5重量部、アゾビスイソチロニトリル(AIBN)1重量部の混合液を注入した。注入後、注入孔をエポキシ樹脂で封孔した。封孔後、60℃、10時間加熱して、本発明のセルを作製した。

### 5) セルの評価

4)で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

### 【0043】〔実施例3〕

#### 1) チタン酸ストロンチウム層の作製

チタン酸ストロンチウム(平均粒径50ナノメートル)8gに硝酸25mlを加えて十分に攪拌したあと、ポリエチレングリコール4gを加えて攪拌し、チタン酸ストロンチウムの分散液を作製した。この分散液を、フッ素

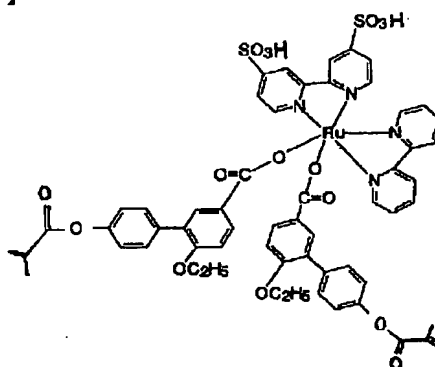
をドーピングした酸化スズの導電膜を有するガラス基板上に塗布し、目視で透明になるまでドライヤーで乾燥させた後、空气中500℃で45分焼成し、室温まで冷却した。

#### 2) 色素のチタン酸ストロンチウムへの吸着

1)で作製した二酸化チタン層を、空气中120℃で2時間再加熱した後、

【0044】

【化4】



で示された増感色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

#### 3) 電荷輸送層と色素との結合およびセルの作製

〔1-メチル-3-エチル-イミダゾリウム-アイオダイド〕=0.5M、〔I<sub>2</sub>〕=0.05Mの1-メチル-3-エチル-イミダゾリウムトリアレート溶液を90重量部、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート(Mw=600)8.5重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート0.5重量部、AIBN 1重量部の混合液を、2)で作製した基板に塗布し、スペーサーを均一にまき、フッ素ドーブした酸化錫導電層を設けたガラス基板を重ね、周囲をエポキシ樹脂で封止して、100℃で30分ホットプレスした。

#### 4) セルの評価

4)で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

### 【0045】〔実施例4〕

#### 1) 二酸化チタン層の作製

①チタンテトライソプロポキシド29gと脱水エタノール19g、また、②脱水エタノール18gと純水1.8gと35% HCl水溶液3g、の2種類の溶液を用意し、①に②を少量ずつ添加し攪拌し、ゾルを作製する。ITO膜を設けたポリメチルペンテン基板上に、調製したゾルをスピンコートし、乾燥、その後紫外線を照射し

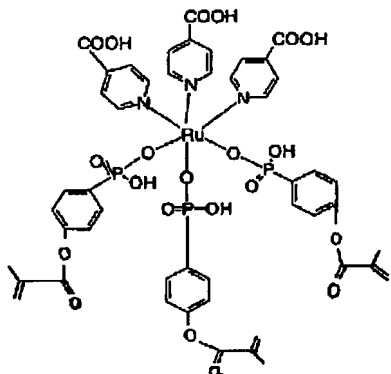
結晶化させ、酸化チタン膜とする。

## 2) 色素の二酸化チタンへの吸着

1) で作製した二酸化チタン層を、空气中 120℃で 2 時間再加熱した後、

【0046】

【化5】



で示された増感色素を 30 mg、脱水処理したエタノール溶液 100 ml 中に溶解した色素溶液に 5 時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

## 3) 電荷輸送層と色素との結合

2) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜上に、アセトニトリル 20 ml、メチルメタクリレート 10 mg、よう化テトラブチルアンモニウム塩 7 mg、光ラジカル発生剤（トリメチロールプロパントリアクリレート 0.5 mg、メチルベンゾイルフォメート 1 mg）混合液を塗布し、ドライヤーで乾燥させる。その上に 10 ミクロンのジビニルベンゼンのビーズをスパーサーとして均一にまき、ITO 膜を設けたポリメチルペンテン基板を重ねてアルゴンガス雰囲気下水銀灯で光照射して光硬化させた。

## 4) セルの評価

3) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表 1 に示す。

【0047】〔実施例 5〕

## 1) 五酸化ニオブ層の作製

五酸化ニオブ超微粒子（平均粒径 70 ナノメートル）3 g に硝酸 18 ml を加えて十分に攪拌したあと、ポリエチレングリコール 3.5 g を加えて攪拌し、五酸化ニオブの分散液を作製した。この分散液を、フッ素をドーピングした酸化スズの導電膜を有するガラス基板上に塗布し、目視で透明になるまでドライヤーで乾燥させた後、空气中 600℃で 45 分焼成し、室温まで冷却した。

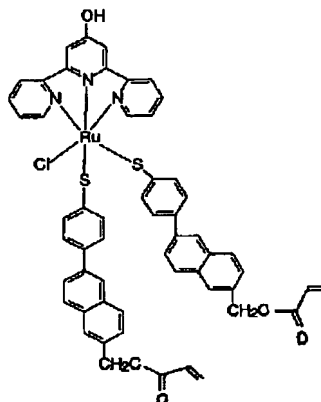
## 2) 色素の五酸化ニオブへの吸着

1) で作製した五酸化ニオブ層を、空气中 120℃で 2

時間再加熱した後、

【0048】

【化6】

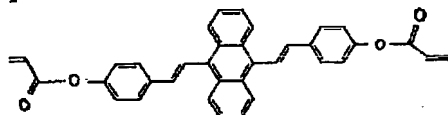


で示された色素を 30 mg、脱水処理したエタノール溶液 100 ml 中に溶解した色素溶液に 5 時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持五酸化ニオブ薄膜を調製した。

## 3) 電荷輸送層と色素との結合

【0049】

【化7】



で示されるホールコンダクタ 10 mg、AIBN 1 mg をアセトニトリル 30 ml に溶解し、2) で作製した色素担持電極に塗布し、乾燥させ、フッ素ドーピングした酸化錫導電膜が設けられたガラス基板を重ね、100℃で 1 時間ホットプレスする。

## 4) セルの評価

3) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射した光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表 1 に示す。

【0050】〔実施例 6〕

## 1) 二酸化チタン層の作製

二酸化チタン超微粒子（平均粒径 14 ナノメートル、アナターゼ）5 g に硝酸 21 ml を加えて十分に攪拌したあと、ポリエチレングリコール 3.5 g を加えて攪拌し、二酸化チタンの分散液を作製した。この分散液を、フッ素をドーピングした酸化スズの導電膜を有するガラス基板上に塗布し、目視で透明になるまでドライヤーで乾燥させた後、空气中 460℃で 40 分焼成し、室温まで冷却した。

## 2) 色素の二酸化チタンへの吸着

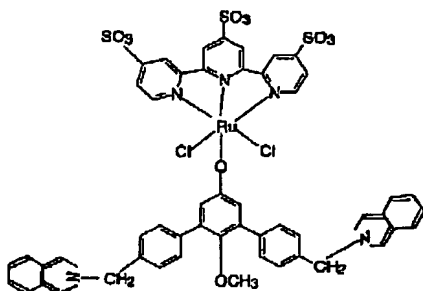
1) で作製した二酸化チタン層を、空气中 120℃で 2



時間再加熱した後、

【0051】

【化8】



で示される増感色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

### 3) 電荷輸送層と色素との結合

2) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜を、可視光照射下で、0.1M LiClO<sub>4</sub>を含む0.15Mのイソインドール、アセトニトリル溶液内で、定電位 (vs. Ag/Ag+) にて、イソインドールを光電解重合させポリイソインドール層を形成した。この際、二酸化チタン層が完全にポリイソインドール層で被覆されたことを確認した。ポリイソインドール単独層の膜厚は、10ミクロンとした。

### 4) セルの作製

酸化チタン膜のまわりに封止樹脂を塗布し、フッ素をドーピングした酸化スズ導電薄膜を有するガラス基板を合わせて、ホットプレス法により圧着し、封止樹脂を固化させた。

### 5) セルの評価

4) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

#### 【0052】〔実施例7〕

##### 1) チタン酸ストロンチウム層の作製

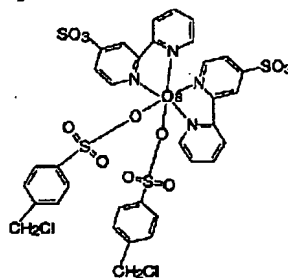
チタン酸ストロンチウム超微粒子 (平均粒径100ナノメートル) 6gに硝酸24mlを加えて十分に攪拌したあと、ポリエチレングリコール3.5gを加えて攪拌し、二酸化チタンの分散液を作製した。この分散液を、フッ素をドーピングした酸化スズの導電膜を有するガラス基板上に塗布し、目視で透明になるまでドライヤーで乾燥させた後、空气中500℃で40分焼成し、室温まで冷却した。

##### 2) 色素のチタン酸ストロンチウムへの吸着

1) で作製したチタン酸ストロンチウム層を、空气中120℃で2時間再加熱した後、

【0053】

【化9】

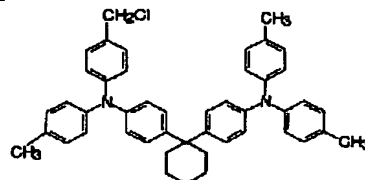


で示される増感色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持チタン酸ストロンチウム薄膜を調製した。

### 3) 電荷輸送層と色素との結合

【0054】

【化10】



で示されるホールコンダクタ10mg、BTB 1mgをアセトニトリル3mlに溶解し、2) で作製した色素担持電極に塗布し、乾燥させ、10ミクロンのスペーサーをまき、フッ素ドーピングした酸化錫導電膜が設けられたガラス基板を重ね、200℃で5分間ホットプレスする。

### 4) セルの評価

3) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

#### 【0055】〔実施例8〕

##### 1) 二酸化チタン層の作製

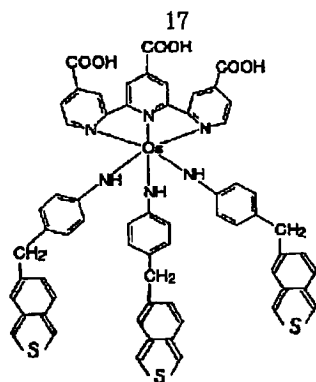
①チタンテトライソプロポキシド29gと脱水エタノール19g、また、②脱水エタノール18gと純水1.8gと3.5% HCl水溶液3g、の2種類の溶液を用意し、①に②を少量ずつ添加し攪拌し、ゾルを作製する。フッ素ドーピングした酸化錫を設けたガラス基板上に、調整したゾルをスピンコートし、乾燥、その後600℃で30分熱処理をして酸化チタン膜とする。

##### 2) 色素の二酸化チタンへの吸着

1) で作製した二酸化チタン層を、空气中120℃で2時間再加熱した後、

【0056】

【化11】



で示される増感色素を 30 mg、脱水処理したエタノール溶液 100 ml 中に溶解した色素溶液に 5 時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

### 3) 電荷輸送層と色素との結合

2) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜を、可視光照射下で、0.1 M LiClO<sub>4</sub> を含む 0.15 M イソチアナフテン、アセトニトリル溶液内で、定電位 (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) にて、チアナフテンを光電解重合させポリチアナフテン層を形成した。この際、二酸化チタン層が完全にポリイソチアナフテンで被覆されていることを確認した。ポリイソチアナフテン単独層の膜厚は 10 ミクロンとした。

### 4) セルの作製

3) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜とポリチアナフテンの基板に酸化チタン膜のまわりに封止樹脂を塗布し、フッ素をドーピングした酸化スズ導電薄膜を有するガラス基板を合わせて、ホットプレス法により圧着した後、重しを乗せ、10 時間置き、封止樹脂を固化させた。

### 5) セルの評価

4) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表 1 に示す。

#### 【0057】〔実施例 9〕

#### 1) チタン酸バリウム層の作製

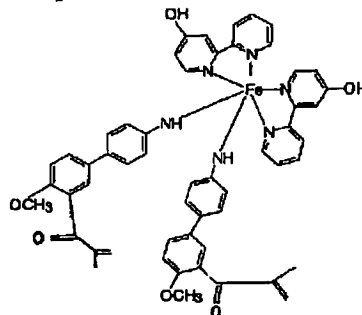
①金属バリウム 0.01 モルとイソプロパノール 40 モル、また、②純水 0.03 モルと酢酸 0.7 モル、イソプロパノール 30 モル、③チタンイソプロポキシド 0.01 モル、イソプロパノール 35 モル、の 3 種類の溶液を用意し、①に③を少量ずつ添加し攪拌し、次にアセチルアセトン 2000 モルを加え 80℃窒素中で 2 時間攪拌し透明溶液とする。その溶液に②を添加しゾルを作製する。ITO 膜を設けたポリメチルペンテン基板上に、調整したゾルをスピンコートし、乾燥、その後紫外線を照射し結晶化させ、チタン酸バリウム膜とする。

### 2) 色素のチタン酸バリウム層への吸着

1) で作製したチタン酸バリウム層を、空气中 120℃で 2 時間再加熱した後、

#### 【0058】

#### 【化 12】

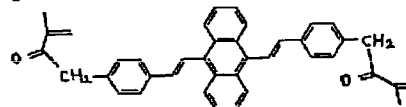


で示された増感色素を 30 mg、脱水処理したエタノール溶液 100 ml 中に溶解した色素溶液に 5 時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持チタン酸バリウム薄膜を調製した。

### 3) 電荷輸送層と色素との結合

#### 【0059】

#### 【化 13】



で示されるホールコンダクタ 10 mg、AIBN 1 mg をアセトニトリル 1 ml に溶解し、2) で作製した色素担持電極に塗布し、乾燥させ、フッ素ドーピングした酸化スズ導電膜が設けられたガラス基板を重ね、100℃で 1 時間ホットプレスする。

### 4) セルの評価

3) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射した光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表 1 に示す。

#### 【0060】〔実施例 10〕

#### 1) 二酸化チタン層の作製

酸化チタン超微粒子 (平均粒径 14 ナノメートル、アナターゼ) 5 g に硝酸 21 ml を加えて十分に攪拌したあと、ポリエチレングリコール 3.5 g を加えて攪拌し、二酸化チタンの分散液を作製した。この分散液を、フッ素をドーピングした酸化スズの導電膜を有するガラス基板上に塗布し、目視で透明になるまでドライヤーで乾燥させた後、空气中 460℃で 40 分焼成し、室温まで冷却した。

### 2) 色素の二酸化チタンへの吸着

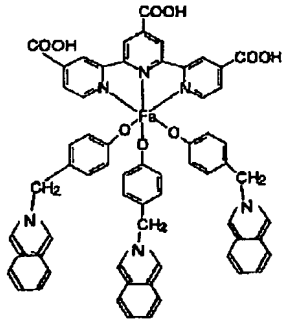
1) で作製した二酸化チタン層を、空气中 120℃で 2

19

時間再加熱した後、

【0061】

【化14】



で示される増感色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

### 3) 電荷輸送層と色素との結合

2) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜を、可視光照射下で、0.1M LiClO<sub>4</sub>を含む0.15Mのイソインドール、アセトニトリル溶液内で、定電位 (vs. Ag/Ag+) にて、イソインドールを光電解重合させポリイソインドール層を形成した。この際、二酸化チタン層がポリイソインドール層で完全に被覆されたことを確認した。ポリイソインドール単独層の膜厚は10ミクロンだった。

### 4) セルの作製

酸化チタン膜のまわりに封止樹脂を塗布し、フッ素をドーピングした酸化スズ導電薄膜を有するガラス基板を合わせて、ホットプレス法により圧着し、重しを乗せ、10時間置き、封止樹脂を固化させた。

### 5) セルの評価

4) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0062】〔比較例1～10〕

### 1) 半導体電極層の作製

それぞれ比較例1は実施例1の作製法と同様に、比較例2は実施例2と同様に、比較例3～10は実施例3～10とそれぞれ同様にして、半導体電極つきの基板を作製した。

### 2) 色素の半導体電極への吸着

下記 (ア) ～ (コ) で示される増感色素を0.001モル、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した。1) で作製した半導体電極層を空气中120℃で2時間再加熱した後、色素溶液に半導体電極を5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒

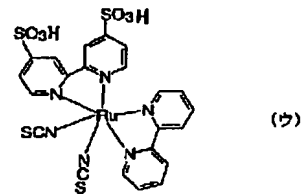
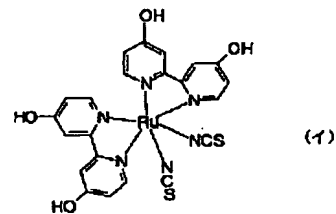
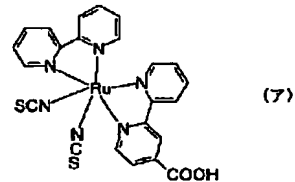
20

素雰囲気下で乾燥させ、色素担持半導体薄膜を調製した。

【0063】比較例1では (ア)、比較例2では (イ)、比較例3では (ウ)、比較例4では (エ)、比較例5では (オ)、比較例6では (カ)、比較例7では (キ)、比較例8では (ク)、比較例9では (ケ)、比較例10では (コ) で示される化合物が使用された。

【0064】

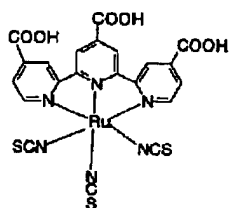
【化15】



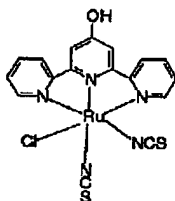
【0065】

【化16】

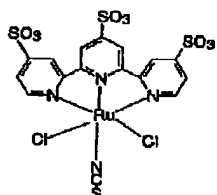
21



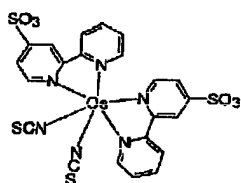
(エ)



(オ)



(カ)

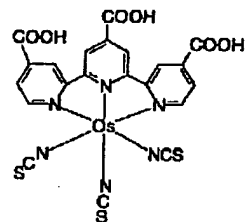


(キ)

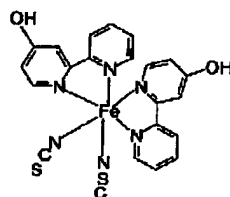
【 0 0 6 6 】

【 化 1 7 】

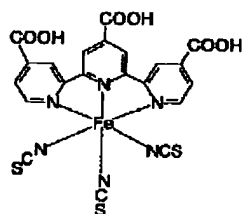
22



(ク)



(ケ)



(コ)

## 3) 電荷輸送層の含浸、セルの作製

2) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜に、比較例 1 では (サ)、比較例 5 では (シ)、比較例 6 では

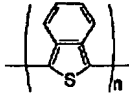
(ス)、比較例 7 では (セ)、比較例 8 では (ソ)、比較例 9 では (タ)、比較例 (チ) の化合物からなる電荷

30 輸送層を 1 ミリモル乗せる。比較例 2 ～ 4 の電荷輸送層は、それぞれ実施例 2 ～ 4 の物質と同じ物質で、作製方法も同様である。

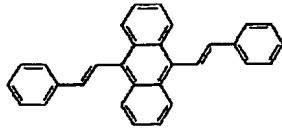
【 0 0 6 7 】

【 化 1 8 】

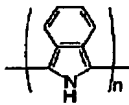
23



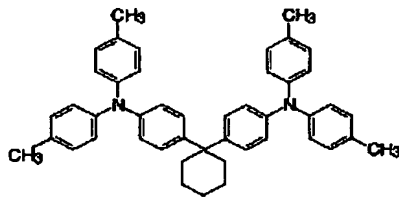
(サ)



(シ)



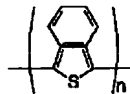
(ス)



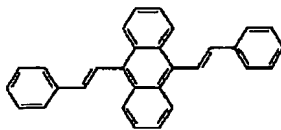
(セ)

【0068】

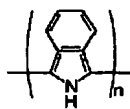
【化19】



(ソ)



(タ)



(チ)

それぞれ半導体電極を作製した時と同じ基板の電極付き基板を、電荷輸送層を挟むようにして色素担持電極と合わせ、真空にひいた後ホットプレスする。その後基板のまわりに封止樹脂を塗布し、乾燥させてセルとする。

4) セルの評価

3) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0069】

【表1】

表1

	初 期 値		1週間使用後	
	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	光エネルギー 変換効率(%)	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	光エネルギー 変換効率(%)
実施例1	11.2	5.8	11	5.7
比較例1	0.0023	$1.8 \times 10^{-5}$	0.0054	$1.0 \times 10^{-6}$
実施例2	12.4	5.4	12.5	5.4
比較例2	0.084	$1.4 \times 10^{-4}$	0.021	$1.5 \times 10^{-5}$
実施例3	14.5	7.9	14.2	7.6
比較例3	0.099	$3.8 \times 10^{-4}$	0.052	$8.7 \times 10^{-5}$
実施例4	15.2	8.8	15.1	8.7
比較例4	0.13	$5.1 \times 10^{-4}$	0.042	$6.4 \times 10^{-5}$
実施例5	12.1	6.1	12.1	5.9
比較例5	0.067	$1.2 \times 10^{-4}$	0.0096	$3.1 \times 10^{-6}$
実施例6	11.1	4.6	11	4.6
比較例6	0.037	$4.4 \times 10^{-5}$	0.0096	$3.1 \times 10^{-6}$
実施例7	7.4	2.5	7.6	4.0
比較例7	0.0014	$6.5 \times 10^{-6}$	0.00041	$3.5 \times 10^{-9}$
実施例8	8.8	3.2	8.8	3.8
比較例8	0.0026	$2.1 \times 10^{-7}$	0.0011	$3.9 \times 10^{-8}$
実施例9	6.4	1.8	6.2	2.9
比較例9	0.0021	$2.3 \times 10^{-7}$	0.00082	$2.0 \times 10^{-8}$
実施例10	6.8	1.6	6.7	2.5
比較例10	0.002	$1.4 \times 10^{-7}$	0.00085	$1.6 \times 10^{-8}$

## 【0070】

【発明の効果】本発明により、従来の湿式の増感型太陽電池と同等の光電変換効率を有する、固体の増感型の光電変換素子30が得られ、従来の固体増感型太陽電池と比較して、飛躍的な効率向上、また、電極と電荷輸送層の剥離が抑えられ、セルの長寿命化が実現した。

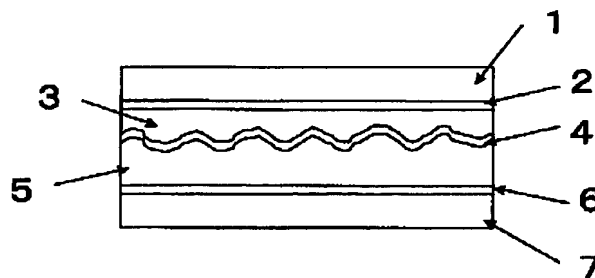
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による光電変換素子の一具体例である太陽電池の断面を示す概略図。

## 【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 透明電極
- 3 半導体電極
- 4 色素（電荷輸送層との結合を持つもの）
- 5 電荷輸送層（色素との結合を持つもの）
- 6 対電極
- 7 基板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 角 野 裕 康

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 平 岡 俊 郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AS19 CC11 CC17 EE04

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**